

特開平5-151967

(43) 公開日 平成5年(1993)6月18日

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 0 1 M 4/38 A 8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平3-361243</p> <p>(22) 出願日 平成3年(1991)11月21日</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 1991年5月23日 日 本希土類学会発行の「希土類No. 18」に発表</p>	<p>(71) 出願人 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地</p> <p>(72) 発明者 伊勢 忠司 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株 式会社内</p> <p>(72) 発明者 森脇 和郎 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株 式会社内</p> <p>(72) 発明者 野上 光造 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株 式会社内</p> <p>(74) 代理人 弁理士 中島 司朗</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極

(57) 【要約】

【目的】 サイクル当初より水素吸蔵合金の活性化を図って、これを用いた電池の高率放電特性や低温放電特性を飛躍的に向上することができる水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

【構成】 コバルト或いはニッケルを含有する水素吸蔵合金から成る水素吸蔵合金電極において、前記水素吸蔵合金中には、コバルト或いはニッケルが濃縮された金属間化合物相が母相と固溶せずに存在することを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト或いはニッケルを含有する水素吸蔵合金から成る水素吸蔵合金電極において、前記水素吸蔵合金中には、少なくともコバルト或いはニッケルが一成分となる金属間化合物相が母相と固溶せず存在することを特徴とする水素吸蔵合金電極。

【請求項2】 上記金属間化合物相は、コバルト或いはニッケルが濃縮された構成となっていることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コバルト或いはニッケルを含有する水素吸蔵合金から成る水素吸蔵合金電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からよく用いられる蓄電池としては、鉛電池及びニッケル-カドミウム電池がある。しかし、近年、これら電池より軽量で且つ高容量となる可能性があるということで、特に常圧で負極活性物質である水素を可逆的に吸蔵及び放出することのできる水素吸蔵合金を備えた電極を負極に用い、水酸化ニッケルなどの金属酸化物を正極活性物質とする電極を正極に用いた金属-水素アルカリ蓄電池が注目されている。

【0003】 ところで、上記金属-水素アルカリ蓄電池においては、電池の充放電サイクル初期の充電において水素を十分吸蔵、放出することができないので、初期容量が小さくなるという課題を有していた。そこで、従来より、電池の出荷以前に水素を吸蔵、放出させて合金体積の膨張と収縮とを繰り返すことにより、水素吸蔵合金の表面にクラックを形成させるような化成処理を行って、水素吸蔵合金を活性化するような方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法では、十分に活性化を図ることができず、この結果充放電サイクル当初の高率放電特性や低温放電特性において、飛躍的な向上を図ることができないという課題を有していた。本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、サイクル当初より水素吸蔵合金の活性化を図って、これを用いた電池の高率放電特性や低温放電特性を飛躍的に向上することができる水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するために、コバルト或いはニッケルを含有する水素吸蔵合金から成る水素吸蔵合金電極において、前記水素吸蔵合金中には、少なくともコバルト或いはニッケルが一成分となる金属間化合物相が母相と固溶せず存在することを特徴とする。

【0006】

2

【作用】 上記構成の如く、水素吸蔵合金中に母相と固溶しない金属間化合物相が存在していれば、合金の結晶構造に歪みを生じているため、水素吸蔵時に結晶格子が膨張すると、大きな内部応力が発生する。したがって、水素吸蔵合金に多数のクラックが生じて新たな活性面が形成されるので、水素吸蔵合金の反応表面積が大きくなる。この結果、充放電サイクル当初より、合金の活性化が進行することになる。

【0007】 加えて、合金にクラックが生じた場合、新たな活性面にはニッケル或いはコバルトが存在する。この場合において、ニッケル或いはコバルトは水素の吸蔵放出反応を促進するという触媒作用が大きいの。この結果、水素の吸蔵放出反応が生じ難い低温でも放電特性が良好となる。

【0008】

【実施例】

（第1実施例） 本発明の第1実施例を、図1～図10に基づいて、以下に説明する。

【実施例1】 本発明に係る水素吸蔵合金電極の作製方法の一例を、以下に示す。

【0009】 先ず、市販のMm（ミッシュメタルであって、希土類元素の混合物）とNiとCoとMnとAlとMoとを元素比で1：3．4：0．8：0．4：0．4：0．09の割合となるように秤量した後、高周波溶解炉内で溶解して溶湯を作成する。次に、上記溶湯を冷却することにより、 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.4}Mo_{0.09}$ で示される水素吸蔵合金錠塊を作成した。次に、この水素吸蔵合金錠塊の粒径が50μm以下となるように粉碎した後、この水素吸蔵合金粉末（1g）に、結着剤としてのPTFE（ポリテトラフルオロエチレン、0．2g）と、導電剤としてのニッケル粉末（0．8g）とを加えて混練し、更にこの混合物をニッケルメッシュに包んで圧力を加えることにより作製した。

【0010】 このようにして作製した電極を、以下（A₁）電極と称する。

【実施例2】 水素吸蔵合金の原料として、Moの代わりにBを用いる他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.4}B_{0.09}$ で表される）。

【0011】 このようにして作製した電極を、以下（A₂）電極と称する。

【実施例3】 水素吸蔵合金の原料として、Moの代わりにTaを用いる他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.4}Ta_{0.09}$ で表される）。

【0012】 このようにして作製した電極を、以下（A₃）電極と称する。

3

〔比較例1〕水素吸蔵合金の原料として、Moを用いない他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $\text{MmNi}_{1.3} \cdot 4 \text{Co}_{0.8} \text{Mn}_{0.4} \text{Al}_{0.4}$ で表される）。

【0013】このようにして作製した電極を、以下（X）電極と称する。

〔実験1〕上記本発明の（A₁）電極～（A₃）電極及び比較例の（X）電極における初期の放電率特性を調べたので、その結果を下記表1に示す。尚、実験に際しては、電解液としてKOHの30%溶液、対極として焼結式ニッケル正極を用いた。また、実験条件は、50mA/gの電流で8時間充電した後、50mA/g及び200mA/gの電流でそれぞれ放電するという条件であり、また実験温度は、25℃及び-10℃の2つの温度で行った。そして、実験の評価は、50mA/gで放電したときの放電容量をC₁、200mA/gで放電したときの放電容量をC₂とし、C₂/C₁×100（%）〔放電容量比〕を算出することにより行った。

【0014】

〔表1〕

電池	C ₂ /C ₁ ×100（%）	
	25℃	-10℃
A ₁	89	78
A ₂	92	80
A ₃	87	76
X	70	30

上記表1より明らかなように、比較例の（X）電極では、25℃での放電容量比が70%であるのに対して、本発明の（A₁）電極～（A₃）電極では、25℃での放電容量比が87～92%であり、放電容量比が高くなっていることが認められる。

【0015】また、表1より明らかなように、比較例の（X）電極では、-10℃での放電容量比が30%であるのに対して、本発明の（A₁）電極～（A₃）電極では、-10℃での放電容量比が76～80%であり、25℃での放電容量比と比べて余り低下していないことが認められる。

【0016】そこで、本発明の（A₁）電極～（A₃）電極が比較例の（X）電極より放電率特性が向上する理由を調べるべく、以下に示す実験2～4を行った。

〔実験2〕本発明の（A₁）電極、（A₂）電極の水素吸蔵合金をX線回折法により調べたので、その結果を図1及び図2に示す。

【0017】図1より明らかなように、（A₁）電極の

4

水素吸蔵合金では、 $\mu\text{-Co-Ni-Mo}$ （ CoMo_2Ni ）で表される金属間化合物相が新たに出現していることが認められる。また、図2より明かなように、（A₂）電極の水素吸蔵合金では、 MmCo_4B で表される金属間化合物相が新たに出現していることが認められる。

【0018】尚、図には示さないが、比較例の（X）電極の水素吸蔵合金では $\mu\text{-Co-Ni-Mo}$ や MmCo_4B は現れていないことを確認している。また、添加元素としてTaを用いた場合〔（A₃）電極〕の金属間化合物相としては、 Ni_3Ta 、 CoTa_2 となることを、実験により確認している。

〔実験3〕上記（A₁）電極、（A₂）電極の水素吸蔵合金における電子反射画像を調べ（それぞれ図3、図4に示す）、母相とは異なる部位（ $\mu\text{-Co-Ni-Mo}$ 、 MmCo_4B が存在する部位）におけるEPMA-ZAFによる定量分析を行ったので、それらの結果をそれぞれ図5及び図6に示す。尚、図5においては図3の線分A-Bで示す部位、図6においては図4の線分A'-B'で示す部位を調べた。

【0019】図5及び図6より明かなように、母相とは異なる部位ではMoやBの量が多くなっており、且つこれに伴ってCoの量が多くなっていることが確認される。

〔実験4〕上記（A₁）電極を1サイクル充放電した後、（A₁）電極の水素吸蔵合金を電子顕微鏡（SEM）及びX線で調べたので、それらの結果をそれぞれ図7、図8に示す。尚、充放電条件は前記実験1で示す条件と同様の条件である。

【0020】図7及び図8から明かなように、Moが多い部分（図8中白い部分）で水素吸蔵合金のクラックが多数生じていることが認められる。また、同様にして、上記（A₃）電極を1サイクル充放電した後、（A₃）電極の水素吸蔵合金を電子顕微鏡及びX線で調べたので、それらの結果をそれぞれ図9、図10に示す。

【0021】図9及び図10から明かなように、Taが多い部分（図10中白い部分）で水素吸蔵合金のクラックが多数生じていることが認められる。

〔実験2～4のまとめ〕実験4より明かなように、本発明の電極においてはMo等が多く存在する部位でクラックが生じることが認められる。そして、このようなMo等が多く存在する部位には、実験2及び実験3より明かなように、Coが多く存在することになる。したがって、本発明の電極においては、Coが多く存在する部分で充放電サイクル当初よりクラックが生じることになる。

【0022】このように、充放電サイクル当初よりクラックが多数発生すれば、水素吸蔵合金の反応面積が増大（即ち、新たな活性面が生成）するので、充放電サイク

5

ル当初より高率放電特性が向上する。加えて、Coが多く存在する部分でクラックが多数生じれば、Coの触媒作用により低温での放電特性が向上する。尚、上記実施例では、母相と異なる金属間化合物相にCoが多く存在する場合についてのみ説明したが、該金属間化合物相にNiが多く存在する場合にも同様の効果を有する。このことは、下記の第2実施例において明らかにする。

【0023】（第2実施例）

【実施例1】水素吸蔵合金の原料として、Moの代わりにZrを用いる他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $\text{MmNi}_{3.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Zr}_{0.09}$ で表される）。

【0024】このようにして作製した電極を、以下（B₁）電極と称する。尚、この場合には、水素吸蔵合金内の金属間化合物相として Co_2Zr が生じる。

【実施例2】水素吸蔵合金の原料として、Moの代わりにTiを用いる他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $\text{MmNi}_{3.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{0.09}$ で表される）。

【0025】このようにして作製した電極を、以下（B₂）電極と称する。尚、この場合には、水素吸蔵合金内の金属間化合物相として Ni_4Ti_3 が生じる。

【実施例3】水素吸蔵合金の原料として、Moの代わりにWを用いる他は、上記実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製した（即ち、水素吸蔵合金は $\text{MmNi}_{3.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.4}\text{W}_{0.09}$ で表される）。

【0026】このようにして作製した電極を、以下（B₃）電極と称する。尚、この場合には、水素吸蔵合金内の金属間化合物相として W-Co が生じる。

【実験】上記本発明の（B₁）電極～（B₃）電極における初期の放電率特性を調べたので、その結果を下記表2に示す。尚、実験条件及び実験の評価は、前記第1実施例の実験1と同様である。

【0027】

【表2】

電池	$C_2 / C_1 \times 100 (\%)$	
	25℃	-10℃
B ₁	90	79
B ₂	77	65
B ₃	93	81

上記表2より明らかなように、本発明の（B₁）電極～（B₃）電極では、25℃での放電容量比が77～93%であり、前記第1実施例の（A₁）電極～（A₃）電

6

極と同様、放電容量比が高まっていることが認められる。また、表2より明らかなように、本発明の（B₁）電極～（B₃）電極では、-10℃での放電容量比が65～81%であり、25℃での放電容量比と比べて余り低下していないことが認められる。

【その他の事項】

①母相の水素吸蔵合金としては上記実施例に示すものに限定するものではなく、Ni或いはCoを含有している何れの水素吸蔵合金にも本発明を適用することが可能である。

②金属間化合物相としては上記実施例に示すものに限定されず、例えば、添加元素としてNbを用いた場合のNb₆Ni等があることも実験により確認している。

③金属間化合物相としてはコバルト或いはニッケルが濃縮された構成のものに限定されるものではなく、少なくともコバルト或いはニッケルが一成分となっていればよいことを実験により確認している。

④本発明の水素吸蔵合金電極は、円筒型の蓄電池や扁平型の蓄電池に用いることが可能である。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、充放電サイクル当初より水素吸蔵合金に多数のクラックが生じるので、新たな活性面が生成されて、水素吸蔵合金の反応表面積が大きくなる。この結果、充放電サイクル当初より合金の活性化が進行し、当初より高率放電特性が向上する。

【0029】加えて、新たな活性面には触媒作用が大きなニッケル或いはコバルトが多量に存在するので、水素の吸蔵放出反応が生じ難い低温時であっても放電特性が向上するといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】（A₁）電極の水素吸蔵合金のX線回折図である。

【図2】（A₂）電極の水素吸蔵合金のX線回折図である。

【図3】（A₁）電極の水素吸蔵合金における電子反射画像を示す写真である。

【図4】（A₂）電極の水素吸蔵合金における電子反射画像を示す写真である。

【図5】（A₁）電極の水素吸蔵合金におけるEPMA-ZAFによる定量分析を示すグラフである。

【図6】（A₂）電極の水素吸蔵合金におけるEPMA-ZAFによる定量分析を示すグラフである。

【図7】（A₁）電極の水素吸蔵合金の電子顕微鏡写真である。

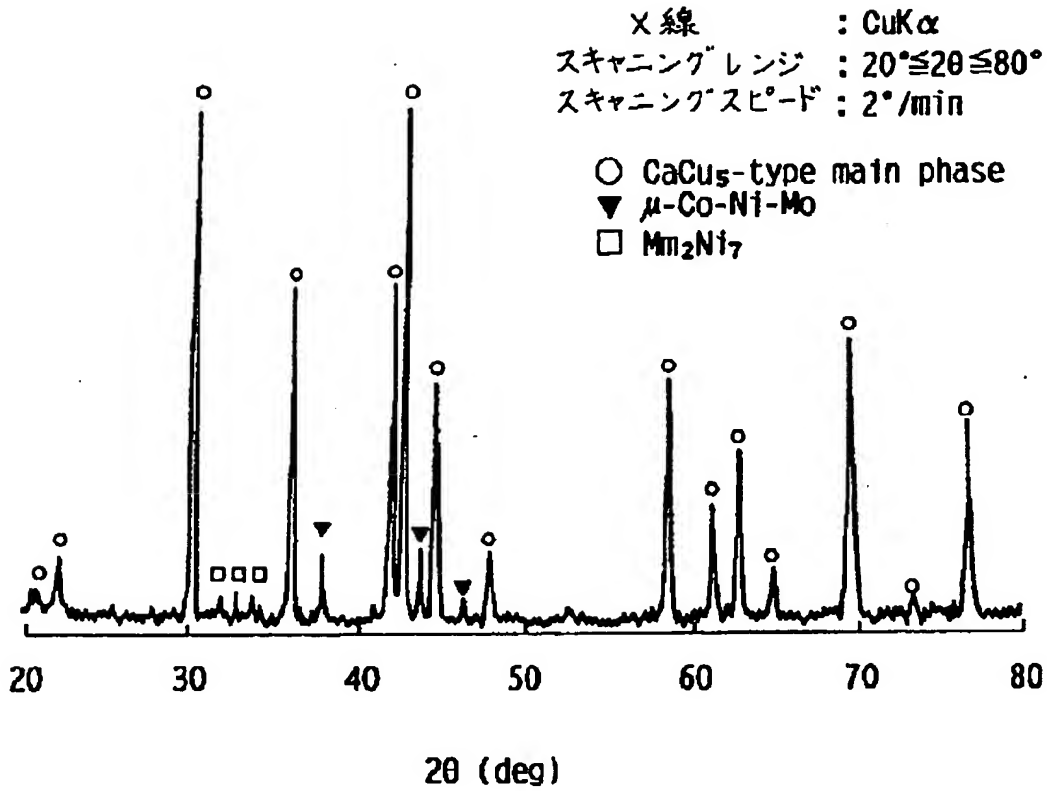
【図8】（A₁）電極の水素吸蔵合金のX線写真である。

【図9】（A₃）電極の水素吸蔵合金の電子顕微鏡写真である。

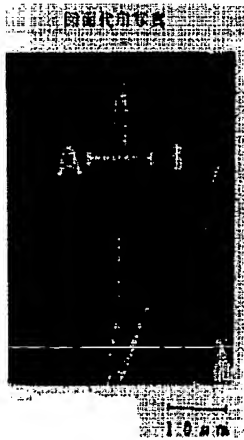
【図10】（A₃）電極の水素吸蔵合金のX線写真であ

る。

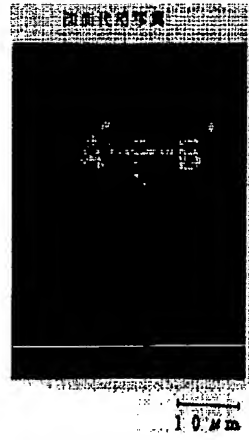
【図1】



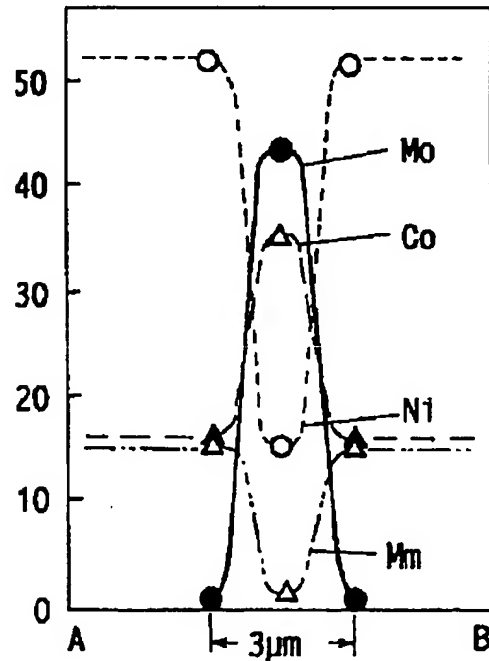
【図3】



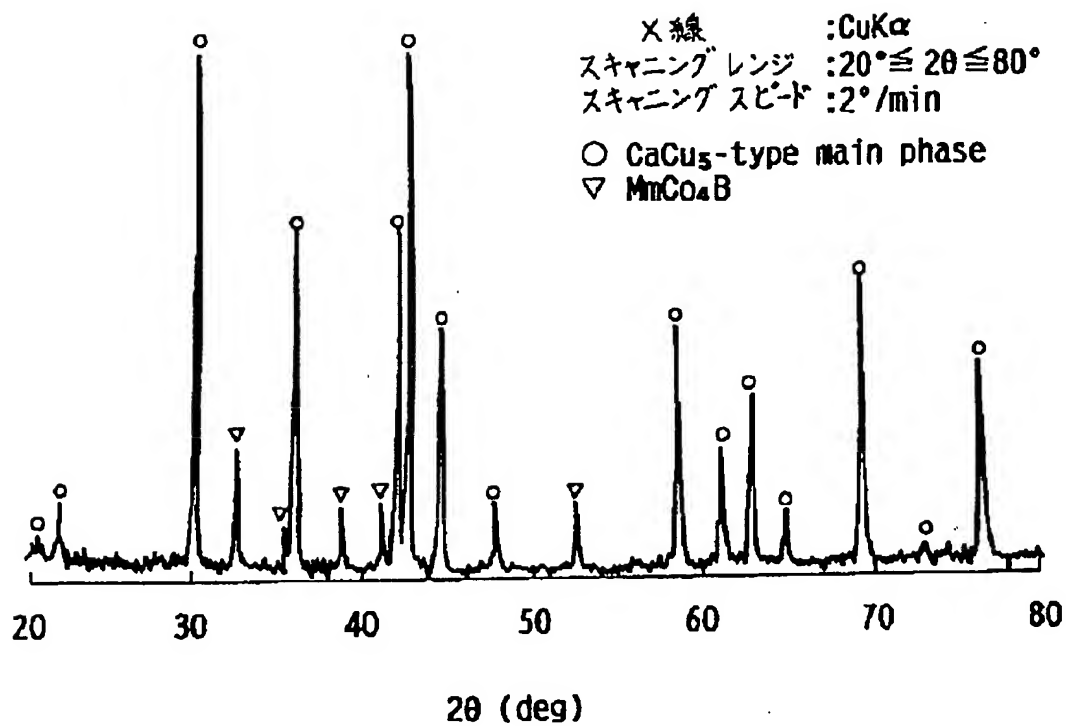
【図4】



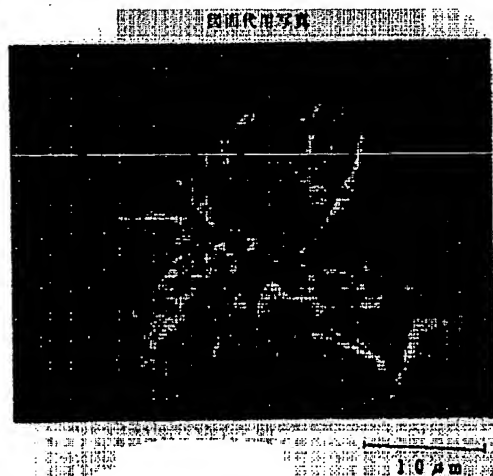
【図5】



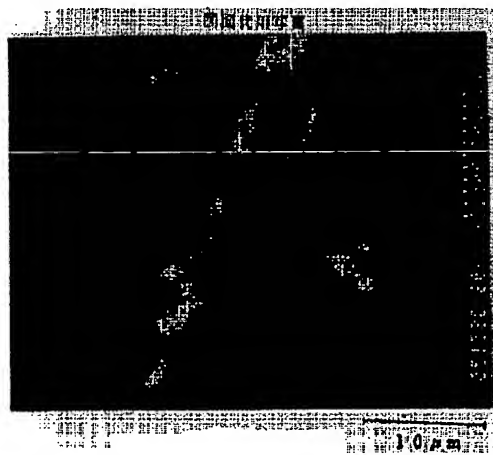
【図2】



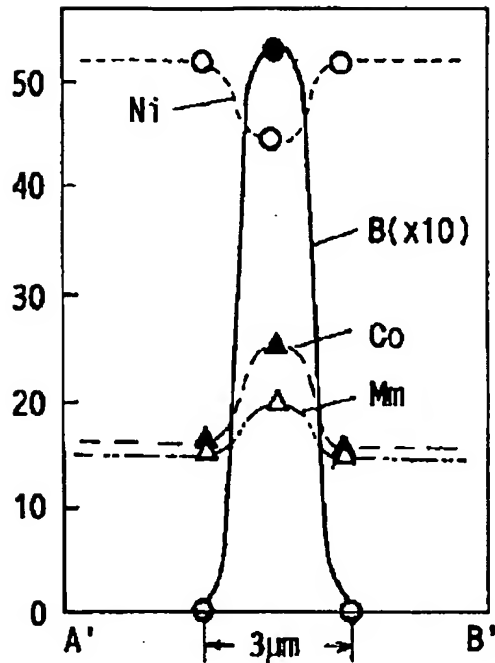
【図7】



【図8】



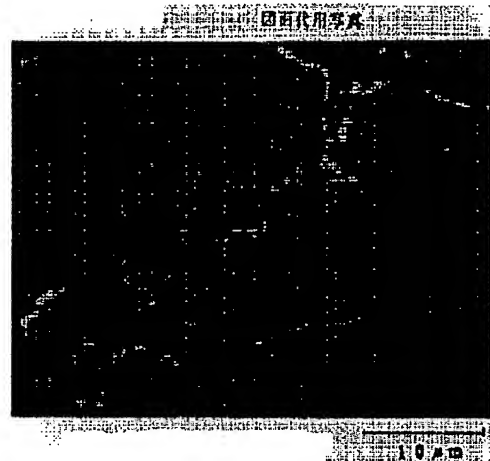
【図6】



【図10】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成4年12月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】（A₁）電極の水素吸蔵合金のX線回折図である。

【図2】（A₂）電極の水素吸蔵合金のX線回折図であ

る。

【図3】（A₁）電極の水素吸蔵合金における金属組成の電子反射画像を示す写真である。

【図4】（A₂）電極の水素吸蔵合金における金属組成の電子反射画像を示す写真である。

【図5】（A₁）電極の水素吸蔵合金におけるEPMA-ZAFによる定量分析を示すグラフである。

【図6】（A₂）電極の水素吸蔵合金におけるEPMA-ZAFによる定量分析を示すグラフである。

【図7】（A₁）電極の水素吸蔵合金における金属組成

の電子顕微鏡写真である。

【図8】 (A₁) 電極の水素吸蔵合金のX線写真である。

【図9】 (A₃) 電極の水素吸蔵合金における金属組成

の電子顕微鏡写真である。

【図10】 (A₃) 電極の水素吸蔵合金のX線写真である。

フロントページの続き

(72)発明者 田所 幹朗

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内